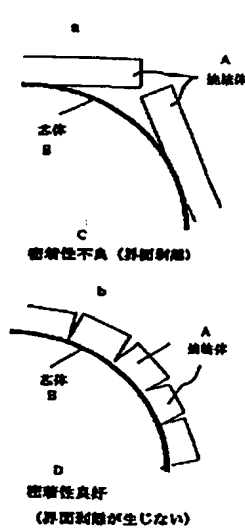


PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 B22F 5/00, H01M 4/80	A1	(11) 国際公開番号 WO99/54076 (43) 国際公開日 1999年10月28日(28.10.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02161 (22) 国際出願日 1999年4月23日(23.04.99) (30) 優先権データ 特願平10/128108 1998年4月23日(23.04.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.)[JP/JP] 〒100-8911 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 松尾 悟(MATSUO, Satoru)[JP/JP] 〒744-8611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi, (JP) 大村 等(OHMURA, Hitoshi)[JP/JP] 〒744-8611 山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社 下松工場内 Yamaguchi, (JP) (74) 代理人 弁理士 太田明男(OHTA, Akio) 〒100-8911 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 東洋鋼板株式会社内 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) 添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。
(54) Title: POROUS SINTERED BODY HAVING HIGH POROSITY, SECONDARY CELL ELECTRODE BASE COMPRISING POROUS SINTERED BODY, METHOD OF PRODUCING THE SAME, AND ELECTRODE AND CELL USING THEM (54) 発明の名称 高空隙率を有する多孔質焼結体、多孔質焼結体を用いた二次電池電極基体、およびその製造方法、ならびにそれらを用いた電極、電池 (57) Abstract A porous metallic sintered body incorporated in a wound state in a cylindrical cell, used for a secondary cell electrode base produced by sintering a porous metallic layer formed on a metallic core, capable of being sintered at a relatively low temperature, excellent in adhesion and therefore free of separation and coming-off from the metallic core, and besides having a high porosity. A steel sheet is plated with nickel or with nickel and a low-melting point metal, a mixture of nickel powder and a powder of a low-melting point metal is applied to the plated steel sheet, the mixture is sintered at a temperature of the melting point of the low-melting point metal or above and below the melting point of nickel, thereby providing a secondary cell electrode comprising a steel sheet and a porous layer on the steel sheet. A secondary cell electrode base, a method of producing the same, an electrode and cell using them are also disclosed.  <p>A ... SINTERED BODY B ... CORE C ... DEFECTIVE ADHESION (INTERFACE SEPARATION) D ... GOOD ADHESION (NO INTERFACE SEPARATION)</p>		

(57)要約

本発明は、円筒型電池に巻き込んで組み込まれる、金属芯体上に多孔質金属層を焼結して得られる二次電池電極基体に用いられる、比較的低温度で焼結可能でかつ、金属芯体から剥離、脱落することのない密着性に優れ、なおかつ高い空隙率を保持した多孔質金属焼結体、その焼結体を用いた二次電池電極基体、およびその製造方法、ならびにそれらを用いた電極、電池を提供することを目的とする。このため、本発明では、ニッケルめっき、またはニッケルめっきと低融点金属のめっきを施した鋼板に、ニッケル粉と低融点金属の粉末からなる混合粉を積層し、低融点金属の融点以上でかつ、ニッケルの融点未満の温度で混合粉を焼結し、鋼板上に多孔質層を形成させた二次電池電極とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MA	モロッコ	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GM	ガンビア	MC	モナコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	HR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	HU	クロアチア		共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	ID	インドネシア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IN	インド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ			RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明 細 書

5 高空隙率を有する多孔質焼結体、多孔質焼結体を用いた二次電池電極基体、およびその製造方法、ならびにそれらを用いた電極、電池

技術分野

本発明は、高空隙率を有する多孔質焼結体、特にニッケル-カドミウム電池、およびニッケル-水素電池などの二次電池の電極基体に用いられる多孔質焼結体、およびその多孔質焼結体を用いた二次電池電極基体、ならびにそれらを用いた二次電池電極、二次電池に関する。

背景技術

高出力用途に使用されるニッケル-カドミウム電池などの二次電池においては、大電流を取り出すことを可能とするために、広い表面積を有する多孔質金属焼結体を用いた基体からなる電極が使用されている。この焼結基体は、ニッケルめっきが施された厚さ30～100 μ mの穿孔鋼板（パンチング鋼板）である芯体上に、ニッケル粉末をプレスするか、もしくはスラリー状のニッケル粉末を塗布することにより付着させ、非酸化雰囲気中で900～1100℃の温度で焼結することにより、製造されている。上記の温度範囲においては、固相拡散によりニッケル粉同士の接触部にネッキングが発生し、いわゆる固相焼結が生じると同時に、ニッケルめっきパンチング鋼板とニッケル粉の接触部においてもニッケルの固相拡散による接合が生じる。このようにしてニッケル粉同士がネッキング部で結合し、ネットワークが形成された約80%の多孔度を有するニッケル多孔質焼結体が鋼板に接合した二次電池用電極基体が製造されている。

25 25 このような固相拡散のみにより多孔質金属焼結体と金属芯体を接合した構造を有する二次電池用電極基体においては、密着性が不十分であるため、基体を円筒

型電池の電池ケースに巻き込んで組み込む際に、多孔質金属焼結体の金属芯体からの剥離、脱落がしばしば生じる。この現象は、巻き込み半径の小さい巻き込み中心部分で顕著に生じ、図1の(a)に示すように、多孔質金属焼結体が金属芯体からの剥離することにより活物質が脱落したり、脱落した多孔質金属焼結体や活物質がセパレータを突き破りショートするといった問題を生じる。

二次電池用電極基体を構成する多孔質金属焼結体と金属芯体との密着性の向上、および多孔質金属焼結体の強度の向上を目的として、本発明の発明者らはすでに下記に示すような手段を試みている（国際公開WO 97/16312号公報）。すなわち、鋼板の少なくとも片面にニッケル層を形成させ、その上層にニッケル層よりも低融点のニッケルーリン層を形成させた芯体上にニッケル粉を積層し、ニッケルーリン層の融点以上でかつ、ニッケル粉の融点未満の温度で混合粉を焼結し、多孔質層を形成させて基体とするか、または、鋼板の少なくとも片面にニッケル層を形成させ、その上層にニッケル層よりも低融点のホウ化処理層を形成させた芯体上にニッケル粉を積層し、ホウ化処理層の融点以上でかつ、ニッケル粉の融点未満の温度で混合粉を焼結し、多孔質層を形成させて基体とするものである。

これらの試みは、多孔質金属層を形成させるためにニッケル粉同士、およびニッケル粉と芯体を焼結する工程において、少量の液相を生ぜしめてニッケル粉同士、およびニッケル粉と芯体の相互拡散を促進させ、密着性に優れた基体を得るものであるが、ニッケルーリン層およびニッケルのホウ化処理層の融点がニッケル粉や鋼板の融点よりは低いものの、密着性に優れた基体を得るために液相を生ぜしめるには900～1150℃程度のかかなり高温で焼結する必要がある。このような高温で焼結を行うと、芯体基板である鋼板に歪みが生じることがあり、また多大な加熱エネルギーを必要とし、経済的にも好ましくない。さらに生成する液相の量は限られたものであり、必ずしも十分な強度を有する多孔質焼結体が得られない。

一方、十分な強度を得るために、液相が多量に出現するようにして金属粉を焼結すると、得られた多孔質焼結体は収縮し、金属粉同士が接近するために空隙が減少し、必要とする高空隙率を有する多孔質焼結体を得られない。

5 本発明においては、円筒型電池に巻き込んで組み込まれる、金属芯体上に多孔質金属層を焼結して得られる二次電池電極基体に用いられる、比較的低温で焼結可能でかつ、金属芯体から剥離、脱落することのない密着性に優れ、なおかつ高い空隙率を保持した多孔質金属焼結体、その焼結体を用いた二次電池電極基体、およびその製造方法、ならびにそれらを用いた電極、電池を提供することを課題としている。

10

発明の開示

本発明の高空隙率を有する多孔質焼結体は、ニッケル粉と低融点金属の粉末の混合粉を焼結してなり、前記低融点金属の粉末が錫粉またはインジウム粉であることを特徴とする。

15 本発明の二次電池電極基体は、少なくとも片面にニッケルめっき層を有する鋼板の前記ニッケルめっき層上、または少なくとも片面にニッケルと低融点金属からなる合金のめっき層を有する鋼板の前記合金めっき層上に上記の多孔質焼結体を有してなり、前記低融点金属が錫またはインジウムであり、さらに前記鋼板が多数の小径の孔を有することを特徴とする。

20 本発明の高空隙率を有する多孔質焼結体の製造方法は、ニッケル粉と低融点金属の粉末を混合し、その混合粉を低融点金属の融点以上でかつニッケルの融点未満の温度で焼結するものであり、前記混合粉が、ニッケル粉と前記低融点金属の粉末を重量比（ニッケル粉（重量％）／低融点金属（重量％））で $98/2 \sim 80/20$ の範囲で混合してなる混合粉であり、前記低融点金属の粉末が錫粉または
25 インジウム粉であることを特徴とする。

本発明の二次電池電極基体の製造方法は、鋼板の少なくとも片面にニッケルめ

つきを施すか、または鋼板の少なくとも片面にニッケルめっきを施し、ついで低融点金属のめっきを施し、ニッケルめっき上、または低融点金属めっき上にニッケル粉と低融点金属粉からなる混合粉を積層し、低融点金属の融点以上でかつニッケルの融点未満に加熱し、前記混合粉を焼結して多孔質層を形成させるとともに前記鋼板と前記多孔質層とを接合させるものであり、前記低融点金属が錫またはインジウムであることを特徴とし、さらに、前記鋼板が、多数の小径の孔を有することを特徴とする。

本発明の二次電池電極は、上記の電極基体に活物質を含浸させてなることを特徴とし、本発明の二次電池は上記の二次電池電極を用いてなることを特徴とする。

図面の簡単な説明

図1の(a)は従来の電極基体の構造を示し、(b)は本発明の電極基体の構造を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、二次電池電極基体に用いられる高空隙率を有する多孔質焼結体、およびその多孔質焼結体を用いた二次電池電極基体に関するものである。電極基体は、めっき鋼板などからなる金属芯体上に多孔質金属層を焼結することにより得られる。そして多孔質焼結体の空隙部に活物質を充填して二次電池電極とし、この電極は巻かれて円筒型の電池ケース内部に組み込まれて使用される。そのため、多孔質焼結体が比較的低温度の焼結で得られ、かつ金属芯体から剥離、脱落することのない密着性に優れ、なおかつ大電流を取り出すことを可能とするためにできるだけ広い表面積を有することが必須となるため、高い空隙率を保持していることが求められている。

高い空隙率を有する多孔質金属焼結体を得る方法として、通常の粉末冶金法で行われているプレスによる圧粉を行わず、金属粉末同士が互いに接触する程度の充填度で焼結し、粉末同士の接触部のみにネッキングが生じる固相焼結が行われ

ている。しかし、この方法では強度が小さく、平板状の焼結体を巻く際に、巻き中心に近い巻き径の曲率半径が小さい部分では、焼結体が割れて連続的に巻き取ることができない。この強度不足を解消させるために金属粉に金属繊維を混合して焼結する方法（特開昭64-24364号公報）や、コバルトなどの元素を添加した層を設けて固相焼結を促進させる方法（特開平4-162360号公報）が試みられているが、いずれも固相焼結の範疇にあり、本発明の目的とする程度の強度は得られない。さらに、強度上昇のみを目的として焼結温度を高めて焼結したり、母相となる金属粉よりも低融点の金属を添加混合し、添加金属の融点以上でかつ母相となる金属粉の融点未満の温度で焼結し、液相を出現させて焼結する液相焼結法があるが、これらの方法によると、一般的には得られた焼結体が大きく収縮して空隙率が減少してしまう。

本発明においては、二次電池の電極基体に用いられる高空隙率を有する多孔質焼結体を得る方法として、ニッケル粉に錫やインジウムなどの低融点金属の粉末を混合し、これらの低融点金属の融点以上でかつニッケルの融点未満の温度で焼結し、液相を出現させて焼結させることにより、焼結体の収縮による空隙率の減少を生じることなく、平板状の焼結体を曲率半径が小さい巻き径で巻いても焼結体が割れることのない焼結体を得られることが判明した。

液相焼結法は、基本的には金属粉末焼結体の緻密化を効率的に行うために用いられるものであり、一般的には高空隙率を維持することとは相反する方法である。しかし、液相を出現させる添加金属元素を選択することにより、焼結体の収縮による空隙率の減少を防止することが可能である。本発明の多孔質焼結体に用いるニッケルを母相とした場合、添加金属元素として、例えば状態図において液相線が急激に下がるタイプ（深い共晶型）の金属を液相生成元素として用いると、液相中へのニッケルの溶解度が高いために、液相中に固相粉末であるニッケルが移動して溶解し、焼結体の緻密化が急激に生じる。その結果、空隙率の減少が低下するので、このような金属を添加金属元素として用いることは好ましくない。

一方、添加金属元素として錫やインジウムなどの低融点金属を選択した場合は、低融点金属の融点以上ではあるがニッケルの融点よりはかなり低温の温度領域においては、液相中へのニッケルの溶解度がそれほど高くないために、固相粉末であるニッケルの液相中への溶解が少なく、空隙が維持される。そして、低融点金属を主成分とする液相は毛細管現象によって固相粉末であるニッケル粉の間に移動する。このために固相粉末同士の結合が、固相焼結によるネッキングのみの接合よりも強固となり、多孔質体としての強度が向上する。また、錫やインジウムは最終的に金属間化合物となり、金属元素として多孔質体中に存在することがなく、二次電池の電解液として用いられる強アルカリ溶液に対して安定であるので、
5 これらのニッケル粉と低融点金属の粉末からなる混合粉を焼結してなる焼結体を、二次電池の電極基体に適用させることが可能である。

本発明の多孔質焼結体は、ニッケル粉および低融点金属の粉末からなる混合粉を、低融点金属の融点以上でかつニッケルの融点未満の温度で焼結することにより得られる。低融点金属の粉末としては錫粉またはインジウム粉が好ましい。これら
15 の金属粉末の粒径は、焼結体の多孔度、および強度を考慮し、適宜選択する。多孔度を増加させるためには粒径の大きい粗粉を用いた方がよいが、単位体積当たりの粉体粒子同士の接触点が少ないため、十分な強度が得られない。好ましい金属粉末の粒径の範囲は2～100 μm である。

また、ニッケル粉と低融点金属粉からなる混合粉を焼結する場合は、両者の混合割合は重量比（ニッケル粉（重量%）／低融点金属（重量%））で98／2～80／20の範囲であることが好ましい。混合粉中のニッケル粉の割合が98／2を超えると、低融点金属の割合が不足し液相が十分に生成せず、必要とする多孔質焼結体の強度が得られない。一方、ニッケル粉の割合が80／20未満であると金属間化合物の生成量が増加し、多孔質焼結体が硬く脆くなり、平板状の焼結体を曲率半径が小さい巻き径で巻いた場合に焼結体が割れるようになる。
20
25

また、ニッケル粉と錫粉を混合する場合、両者の粒径は必ずしも同一レベルで

ある必要はなく、得られる焼結体の多孔度と強度を考慮して互いに異なる粒径の粉末を混合したものを焼結してもよい。さらに、多孔度を増加させるために、ポリエチレン粉末やポリスチレン粉末など、焼結温度で蒸発もしくは分解して揮散するような物質からなる粉末を前記の金属粉と混合したものを焼結する方法も併用することができる。

上記のようにニッケル粉と低融点金属粉末の粒径および混合比率を定め、およびまたはさらに上記の多孔度を増加させる物質を金属の混合粉に混合して焼結することにより、高い空隙率を有する多孔質焼結体を得られる。多孔質焼結体の空隙率は60%以上であることが好ましい。

- 10 焼結温度は低融点金属の融点以上でかつニッケルの融点未満の温度であることが必須であるが、芯体に歪みを生ぜしめることなく、多大な加熱エネルギーを消費せずに焼結を完了させるためには、可能な限り低温度であることが好ましい。一方、芯体に金属粉を焼結してなる電極基体は強アルカリ溶液と接するため、本発明の電極基体においてはアルカリ溶液に溶解する低融点金属が存在することは
- 15 好ましくなく、焼結完了後は低融点金属は全てニッケルもしくは鋼板の鉄と合金、あるいは金属間化合物の状態としなくてはならない。以上の状況から鑑みて、焼結温度範囲は300～900℃、好ましくは550～850℃、より好ましくは600～800℃とする。

- 本発明の二次電極基体は、鋼板などの金属板からなる芯体上に多孔質金属焼結
- 20 体を設けることにより得られる。二次電極基体の芯体となる金属板としては、例えば25～80μmの厚さを有する鋼板に、ニッケルめっき、およびまたはニッケルめっき層上にさらに錫やインジウムなどの低融点の金属のめっきを施したものが用いられる。この芯体となる金属板は、例えばパンチング加工などを用いて1～3mm程度の小径の孔を多数形成させた鋼板、化学的エッチング法、または
- 25 電気化学的エッチング法や、サンドブラスト、エンボスロールによる圧延などの機械的手段を用いて表面を粗面化した鋼板であっても差し支えない。また金属板

として、鋼板に替えてステンレス鋼板やニッケル板を用いてもよい。

本発明の電極基体の実施態様の1つとして、鋼板、またはこれに前記の小径の孔を穿孔した穿孔鋼板の少なくとも片面に、ニッケルめっき層を形成させた後、その上層にニッケル粉と錫またはインジウムである低融点金属の粉末を混合して
5 成る混合粉を積層し、低融点金属の融点以上でかつニッケルの融点未満の温度で焼結して多孔質層を設けるとともに、芯体基板である鋼板と多孔質層を接合する。また実施態様の他の1つとして、鋼板、またはこれに前記の小径の孔を穿孔した穿孔鋼板の少なくとも片面に、ニッケルめっき層を形成させ、ついで錫またはインジウムである低融点金属のめっき層を形成させた後、その上層に前記のニッケル粉と錫またはインジウムである低融点金属の粉末を混合して成る混合粉を積層
10 し、低融点金属の融点以上でかつニッケルの融点未満の温度で焼結して多孔質層を設けるとともに、芯体基板である鋼板と多孔質層を接合する。

上記の2つの実施態様においては、焼結に際して低融点金属の融点以上でかつニッケルの融点未満の温度に加熱することにより、めっきを施した鋼板上に積層
15 した混合粉中の低融点金属粉、および二層めっきの場合は低融点金属めっきも溶融して液相が形成し、鋼板およびニッケルめっき層とニッケル粉の拡散、およびニッケル粉同士の拡散が促進し、ニッケルと低融点金属が合金化することにより、強固な接合が得られる。

前記の鋼板上にニッケル層を形成させるためのニッケルめっきとしては、生産
20 性の観点から電気めっきが好ましく、公知のワット浴やスルファミン酸浴を用いた光沢めっき、無光沢めっき、半光沢めっきなどを用いることができる。また、ニッケルめっきに替えてニッケル-リン合金めっきを用いることも可能である。この場合のめっき浴としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主体とした浴、もしくはスルファミン酸ニッケル浴に、リンの供給源として亜リン酸、リン酸、次
25 亜リン酸、およびまたは亜リン酸塩、リン酸塩、次亜リン酸塩などを添加した浴を用いることが好ましい。上記のめっき厚さは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が好まし

く、3～7 μm の範囲がより好ましい。

前記の実施態様の1つとして上記のニッケルめっきを施した鋼板にさらに錫またはインジウムの低融点金属のめっき層を形成させる場合、低融点金属めっきとしては前記ニッケルめっきと同様に、生産性の観点から電気めっきが好ましい。

5 錫めっき浴としては、公知の酸性浴、アルカリ浴、のいずれを用いてもよいが、本発明においては硫酸第一錫浴あるいはフェノールスルホン酸浴が好適に用いられる。インジウムめっき浴としては、ホウフッ化浴やスルファミン酸浴が好適に用いられる。これらの低融点金属のめっき厚さは3 μm 以下であることが好ましい。3 μm を越えると硬い金属間化合物が多量に生成し、好ましくない。

10 上記のようにして鋼板の少なくとも片面にニッケルめっき層、またはニッケルめっきと低融点金属めっきの二層めっきを施した後、この上層に多孔質層を構成する金属粉を積層して焼結し、多孔質焼結体を有する電極基体とする。電極基体は、多孔質焼結体の空隙部に活物質を充填して電極とした後、強アルカリ性の電解液と接するため、優れた耐アルカリ性が求められる。このような観点から金属粉としてはニッケル粉、あるいはニッケルを主成分とする合金粉であることが好ましい。本発明においては、多孔質焼結体と芯体の接合を強固にするために、ニッケル粉と錫またはインジウムの低融点金属の粉末からなる混合粉を用いて焼結し、混合粉中の低融点が熔融して液相となる温度で焼結して多孔質層を構成させる。

20 上記のニッケル粉と低融点金属粉からなる混合粉は、下記のようにして鋼板上に積層される。混合粉を水溶性樹脂、または特定の有機溶媒に溶解する樹脂などからなる粘ちょう剤とともに、水または有機溶媒に分散しスラリーとした後、前記のめっきを施した鋼板上に塗布する。スラリーの粘度は所定の厚さに均一に塗布されるように分散剤、水または有機溶媒の金属粉に対する添加量を調節する。

25 このスラリーを塗布後、水または有機溶媒を乾燥除去する。あるいは水溶性樹脂、または特定の有機溶媒に溶解する樹脂などからなる粘ちょう剤を水または有機溶

媒に溶解した粘ちょう液を、前記のめっきを施した鋼板上に一定厚さに塗布し、その上から混合粉を振りかける。金属粉は毛細管現象により、粘ちょう液中に稠密に吸収される。そして水または有機溶媒を乾燥除去した後、粘ちょう液層に吸収されなかった余剰の金属粉を除去する。

- 5 以上のようにしてめっきを施した鋼板上に、粘ちょう剤で混合粉を付着固定させた後、還元性雰囲気中で上記の温度範囲で加熱し、金属粉同士を焼結し多孔質金属焼結体を形成させるとともに、多孔質金属焼結体を芯体基板である鋼板に接合させる。還元性雰囲気としては、真空あるいはアンモニア分解ガスなどの水素と窒素からなる混合気体を用いることができる。

- 10 以上のようにして、めっき鋼板からなる芯体と、ニッケル粉と低融点金属の粉末からなる混合粉を焼結してなる多孔質層を接合した二次電池用電極基体を製造することができる。

以上のようにして得られた電極基体に、活物質である硝酸ニッケルを含浸させ、水酸化ナトリウム水溶液中でアルカリ処理し、水酸化ニッケル電極を作成し、二

- 15 次電池用電極とする。

以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。

(試料番号 1 ～ 5 : 試料番号 1 ～ 4 は本発明の実施例であり、試料番号 5 は比較例を表す)

- 20 厚さ 60 μm の鋼板、又は多数の小径 (約 1 mm 直径) の孔を形成させた厚さ 60 μm の多孔形成鋼板の両面に、下記の組成のワット浴を用いて、電流密度 10 A/dm^2 で電解時間を変えて、表 1 に示す厚さのニッケルめっきを施した。

[ワット浴]

25	硫酸ニッケル	300 g/l
	塩化ニッケル	45 g/l
	ホウ酸	30 g/l
	浴温	50℃

pH

4～4.5

この芯体の両面に、以下に示す要領で多孔質ニッケル焼結体を形成させた。まず
粒径 $2\sim 3\mu\text{m}$ のニッケル粉と粒径 $10\sim 80\mu\text{m}$ の錫粉を表1に示す混合比率
(重量比)で混合し、混合粉とした。粘ちょう剤として、カルボキシメチルセル
5 ロースを水に溶解し、4%の水溶液とした。この粘ちょう水溶液を前記の芯体の
両面に塗布し、その上に前記の混合粉を振りかけ粘ちょう液に混合粉を吸収させ
た後、電気オープン中で水分を蒸発させ乾燥し、次いで吸収されずに残存した余
剰の混合粉を除去した。このようにして混合粉を付着固定させた芯体を水素25
%、残部が窒素からなる混合ガス中で表1に示す温度で15分間均熱加熱した後
10 冷却し、芯体上に多孔質ニッケル焼結体を有する電極基体を得た。得られた電極
基体を1mm径、2mm径および4mm径の3種類の径で180度折り曲げ加工
し、ニッケル焼結体の芯体である鋼板からの剥離程度を以下に示す基準で目視評
価し、ニッケル焼結体の鋼板に対する密着性を評価した。評価結果を表2に示す。
[評価基準]

15 ◎：ニッケル焼結体に亀裂が生じるが、剥離は認められない。

○：ニッケル焼結体に亀裂が生じ、かつ折り曲げ中心部で剥離がわずかに認
められる。

△：ニッケル焼結体に亀裂が生じ、かつ折り曲げ部のかなりの部分で剥離が
認められる。

20 ×：折り曲げ全体で剥離が生じ、焼結体が脱落する。

(試料番号6, 7：試料番号6, 7は本発明の実施例を表す)

前記の厚さ $60\mu\text{m}$ の鋼板又は多孔形成鋼板に、下記の組成のスルファミン酸浴
を用い、電流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$ で電解時間を変えて、表1に示す厚さのニッケ
ルめっきを施した。

25 [スルファミン酸浴]

スルファミン酸ニッケル

400g/l

	塩化ニッケル	20 g / l
	ホウ酸	30 g / l
	ラウリル硫酸ナトリウム	0.5 g / l
	浴温	50℃
5	pH	4

さらにこの上層に下記の組成のフェノールスルホン酸浴を用い、電流密度10 A/dm²で電解時間を変えて、表1に示す厚さの錫めっきを施し芯体とした。

[フェノールスルホン酸浴]

	硫酸第一錫	30 g / l
10	フェノールスルホン酸	60 g / l
	エトキシ化 α ナフトール	5 g / l
	浴温	55℃

この芯体の両面に、以下に示す要領で多孔質ニッケル焼結体を形成させた。まず
 粒径2～3 μ mのニッケル粉と粒径10～80 μ mの錫粉を表1に示す混合比率
 15 で混合し、混合粉とした。粘ちょう剤として、カルボキシメチルセルロースを水
 に溶解し、4%の水溶液とした。この粘ちょう水溶液に前記の混合粉を分散しス
 ラリーとした。このスラリーを均一な厚さに塗布し、次いで電気オープン中で水
 分を蒸発させ乾燥した。このようにして混合粉を付着固定させた芯体を試料番号
 1と同様の雰囲気中で表1に示す温度で均熱加熱し、芯体上に多孔質ニッケル焼
 20 結体を有する電極基体を得た。得られた電極基体について、試料番号1と同様に
 してニッケル焼結体の芯体である鋼板からの剥離程度を目視評価し、ニッケル焼
 結体の鋼板に対する密着性を評価した。評価結果を表2に示す。

(試料番号8, 9: 試料番号8, 9は本発明の実施例を表す)

前記の鋼板又は多孔形成鋼板の両面に、試料番号6と同様にして表1に示す厚さ
 25 のニッケルめっきおよび錫めっきを施し芯体とした。この芯体の両面に、以下に
 示す要領で多孔質ニッケル焼結体を形成させた。粒径2～3 μ mのニッケル粉と

粒径 3 ～ 8 μm のインジウム粉を表 1 に示す混合比率で混合し、混合粉とした。
この混合粉を試料番号 6 と同様にしてスラリーとし、芯体の両面に塗布し乾燥した。次いで試料番号 1 と同様の雰囲気中で表 1 に示す温度で均熱加熱し、芯体上に多孔質ニッケル焼結体を有する電極基体を得た。得られた電極基体について、

- 5 試料番号 1 と同様にしてニッケル焼結体の芯体である鋼板からの剥離程度を目視評価し、ニッケル焼結体の鋼板に対する密着性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

(試料番号 10, 11 : 試料番号 10, 11 は本発明の実施例を表す)

- 前記の鋼板又は多孔形成鋼板に、試料番号 1 と同様にして表 1 に示す厚さのニッケルめっき施した。さらにこの上層に下記の組成のホウフッ化浴を用い、電流密度 15 A/dm² で電解時間を変えて、表 1 に示す厚さのインジウムめっきを施し芯体とした。

[ホウフッ化浴]

	ホウフッ化インジウム	250 g/l
15	ホウ酸	30 g/l
	ホウフッ化アンモニウム	50 g/l
	浴温	30℃
	pH	1～1.5

- この芯体の両面に、試料番号 6 と同様にして表 1 に示すようにニッケル粉と錫粉の混合粉を芯体上に付着させた後、表 1 に示す温度で均熱加熱し、芯体上に多孔質ニッケル焼結体を有する電極基体を得た。得られた電極基体について、試料番号 1 と同様にしてニッケル焼結体の芯体である鋼板からの剥離程度を目視評価し、ニッケル焼結体の鋼板に対する密着性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

(試料番号 12, 13 : 試料番号 12, 13 は本発明の実施例を表す)

- 25 前記の鋼板又は多孔形成鋼板に、試料番号 10 と同様にして表 1 に示す厚さのニッケルめっきおよびインジウムめっきを施し芯体とした。この芯体の両面に、試

料番号 8 と同様にして表 1 に示すようにニッケル粉とインジウム粉の混合粉を芯体上に付着させた後、表 1 に示す温度で均熱加熱し、芯体上に多孔質ニッケル焼結体を有する電極基体を得た。得られた電極基体について、試料番号 1 と同様にしてニッケル焼結体の芯体である鋼板からの剥離程度を目視評価し、ニッケル焼結体の鋼板に対する密着性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

(試料番号 1 4 : 試料番号 1 4 は比較例を表す)

試料番号 1 と同様の鋼板に、試料番号 1 と同様にしてニッケルめっきを施し、次いでこのめっき鋼板にパンチングプレスを用いて多数の 1 mm 径の孔を形成させ、表 1 に示すニッケルめっき厚さを有する芯体とした。さらにこの芯体の両面に、試料番号 1 と同様にして表 1 に示すようにニッケル粉のみを芯体上に付着させた後、表 1 に示す温度で均熱加熱し、芯体上に多孔質ニッケル焼結体を有する電極基体を得た。得られた電極基体について、試料番号 1 と同様にしてニッケル焼結体の芯体である鋼板からの剥離程度を目視評価し、ニッケル焼結体の鋼板に対する密着性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

(試料番号 1 5 : 試料番号 1 5 は比較例を表す)

試料番号 2 ~ 4 のいずれかと同様の鋼板に、試料番号 1 と同様にしてニッケルめっきを施し、表 1 に示すニッケルめっき厚さを有する芯体とした。さらにこの芯体の両面に、試料番号 1 と同様にして表 1 に示すようにニッケル粉のみを芯体上に付着させた後、表 1 に示す温度で均熱加熱し、芯体上に多孔質ニッケル焼結体を有する電極基体を得た。得られた電極基体について、試料番号 1 と同様にしてニッケル焼結体の芯体である鋼板からの剥離程度を目視評価し、ニッケル焼結体の鋼板に対する密着性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

表1

試料 番号	鋼板の 種類	めっき(厚さ: μm)			粉末混合比 (Wt%/Wt%)		焼結 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	焼結体 空隙率 (%)	区 分
		Ni	Sn	In	Ni/Sn	Ni/In			
1	A	4	—	—	98/2	—	900	75	本発明
2	B	4	—	—	90/10	—	900	76	本発明
3	B	4	—	—	85/15	—	800	84	本発明
4	B	4	—	—	80/20	—	800	82	本発明
5	A	5	—	—	70/30	—	800	85	比較例
6	A	4	0.5	—	85/15	—	600	81	本発明
7	B	4	1	—	85/15	—	700	78	本発明
8	A	4	0.5	—	—	80/20	600	78	本発明
9	B	4	1	—	—	80/20	550	85	本発明
10	A	4	—	0.5	80/20	—	600	81	本発明
11	B	4	—	1	80/20	—	550	84	本発明
12	A	4	—	0.5	—	85/15	600	84	本発明
13	B	4	—	1	—	85/15	550	82	本発明
14	A	4	—	—	100/0	—	1000	75	比較例
15	B	4	—	—	100/0	—	1100	73	比較例

注) A: 多孔形成鋼板

B: 孔なし鋼板

表2

ニッケル焼結体の芯体に対する密着性の評価

試料 番号	180度折り曲げ加工による密着性の評価			区 分
	1mm折り曲げ	2mm折り曲げ	4mm折り曲げ	
1	○	◎	◎	本発明
2	○	◎	◎	本発明
3	◎	◎	◎	本発明
4	○	◎	◎	本発明
5	△	○	◎	比較例
6	◎	◎	◎	本発明
7	○	◎	◎	本発明
8	◎	◎	◎	本発明
9	○	◎	◎	本発明
10	◎	◎	◎	本発明
11	○	◎	◎	本発明
12	◎	◎	◎	本発明
13	○	◎	◎	本発明
14	×	△	○	比較例
15	×	△	○	比較例

図1に示すように、本発明による芯体を用いた電極基体は、焼結体と芯体との接着力が極めて優れており、曲げ加工を施しても焼結体の剥離および脱落が極めて少ない。

5 産業上の利用可能性

本発明の二次電池電極基体用芯体は、鋼板にニッケルめっき層またはニッケルめっき層とその上層に低融点金属のめっき層が形成されており、また芯体は多数の小径の孔を有していてもよい。また鋼板にパンチング加工などを施した多孔鋼板に前記めっきを施したものであってもよい。そして本発明の二次電池電極基体
10 は、前記芯体の上層にニッケル粉と低融点金属の粉末からなる混合粉を焼結した多孔質層が形成されてなり、折り曲げ加工のような厳しい加工を施しても多孔質層が剥離することがない。

本発明の二次電池電極基体の製造に際しては、多孔質層がニッケル粉と低融点金属の粉末を焼結したものであることを特徴とし、焼結時に低融点金属粉または
15 さらに二層めっきの低融点金属が溶融することにより、ニッケル粉同士およびニッケル焼結体と芯体の拡散が促進されるために、芯体と多孔質焼結体の密着性に優れ、折り曲げ加工のような厳しい加工を施しても多孔質層が剥離することがない。また、このようにして得られた焼結体および芯体のめっき層を構成するニッケルおよびニッケル-低融点金属からなる合金は耐食性に優れており、強アルカリ性の電解液に接した場合に、優れた耐食性を示す。
20

さらに、本発明の電極は上記のいずれかの電極基体に活物質を含浸させて電極としたものであり、この電極を用いた二次電池は優れた充放電特性を示す。

請 求 の 範 囲

1. ニッケル粉と低融点金属の粉末の混合粉を焼結してなる、高空隙率を有する多孔質焼結体。
- 5 2. 前記低融点金属の粉末が錫粉である請求項1に記載の高空隙率を有する多孔質焼結体。
3. 前記低融点金属の粉末がインジウム粉である請求項1に記載の高空隙率を有する多孔質焼結体。
4. 少なくとも片面にニッケルめっき層を有する鋼板の前記ニッケルめっき層
- 10 上に、請求項1～3のいずれかに記載の多孔質焼結体を有してなる二次電池電極基体。
5. 少なくとも片面にニッケルと低融点金属からなる合金のめっき層を有する鋼板の前記合金めっき層上に、請求項1～4のいずれかに記載の多孔質焼結体を有してなる二次電池電極基体。
- 15 6. 前記低融点金属が錫である請求項5に記載の二次電池電極基体。
7. 前記低融点金属がインジウムである請求項5に記載の二次電池電極基体。
8. 前記鋼板が、多数の小径の孔を有することを特徴とする、請求項5～7のいずれかに記載の二次電池電極基体。
9. ニッケル粉と低融点金属の粉末を混合し、その混合粉を低融点金属の融点
- 20 以上でかつニッケルの融点未満の温度で焼結することを特徴とする、高空隙率を有する多孔質焼結体の製造方法。
10. 前記混合粉が、ニッケル粉と前記低融点金属の粉末を重量比（ニッケル粉（重量％）／低融点金属（重量％））で98／2～80／20の範囲で混合してなる混合粉である、請求項9に記載の高空隙率を有する多孔質焼結体の製造方法。
- 25 11. 前記低融点金属の粉末が錫粉である請求項9または10に記載の高空隙

率を有する多孔質焼結体の製造方法。

12. 前記低融点金属の粉末がインジウム粉である請求項9または10に記載の高空隙率を有する多孔質焼結体の製造方法。

13. 鋼板の少なくとも片面にニッケルめっきを施し、ニッケルめっき上にニッケル粉と低融点金属粉からなる混合粉を積層し、低融点金属の融点以上でかつニッケルの融点未満に加熱し、前記混合粉を焼結して多孔質層を形成させるとともに前記鋼板と前記多孔質層とを接合させる二次電池電極基体の製造方法。

14. 鋼板の少なくとも片面にニッケルめっきを施し、ついで低融点金属のめっきを施し、低融点金属めっき上にニッケル粉と低融点金属粉からなる混合粉を積層し、低融点金属の融点以上でかつニッケルの融点未満に加熱し、前記混合粉を焼結して多孔質層を形成させるとともに前記鋼板と前記多孔質層とを接合させる二次電池電極基体の製造方法。

15. 前記低融点金属が錫である請求項13または14に記載の二次電池電極基体の製造方法。

16. 前記低融点金属がインジウムである請求項13または14に記載の二次電池電極基体の製造方法。

17. 前記鋼板が、多数の小径の孔を有することを特徴とする、請求項13～16のいずれかに記載の二次電池電極基体の製造方法。

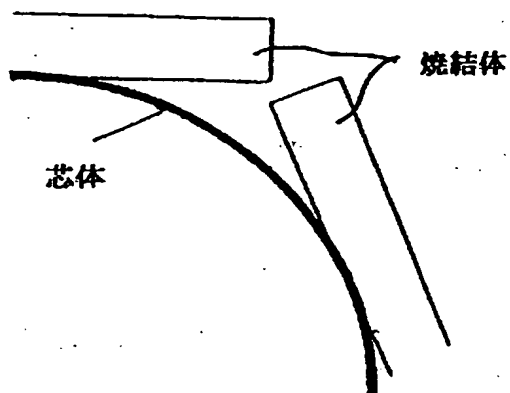
18. 請求項4～8のいずれかに記載の電極基体に活物質を含浸させた二次電池電極。

19. 請求項18に記載の二次電池電極を用いた二次電池。

1 / 1

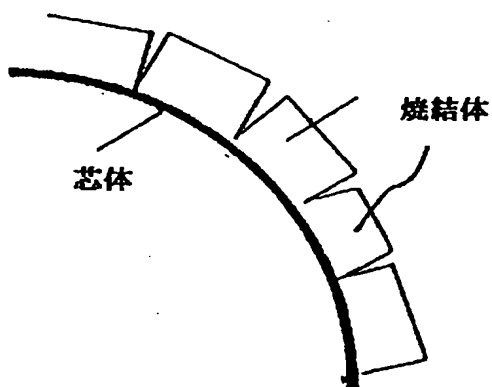
第1図

(a)



密着性不良 (界面剥離)

(b)



密着性良好
(界面剥離が生じない)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B22F5/00, H01M4/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ B22F5/00, H01M4/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-20831, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.),	1-3
Y	23 January, 1996 (23. 01. 96) (Family: none)	1-19
Y	JP, 5-198258, A (New Japan Radio Co., Ltd.),	1-19
	6 August, 1993 (06. 08. 93) (Family: none)	
Y	JP, 5-314988, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.),	1-19
	26 November, 1993 (26. 11. 93) (Family: none)	
A	JP, 1-129902, A (Risi Industries Inc.),	1-19
	23 May, 1989 (23. 05. 89)	
	& US, 4765950, A & EP, 311407, A	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"U" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
30 July, 1999 (30. 07. 99)

Date of mailing of the international search report
17 August, 1999 (17. 08. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B22F 5/00, H01M 4/80

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B22F 5/00, H01M 4/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 8-20831, A (住友電気工業株式会社), 23. 1 月. 1996 (23. 01. 96) (ファミリーなし)	1-3 1-19
Y	J P, 5-198258, A (新日本無線株式会社), 6. 8月. 1993 (06. 08. 93) (ファミリーなし)	1-19
Y	J P, 5-314988, A (住友金属工業株式会社), 26. 1 1月. 1993 (26. 11. 93) (ファミリーなし)	1-19
A	J P, 1-129902, A (リシ インダストリーズ インコー ポレイテッド), 23. 5月. 1989 (23. 05. 89) & U S, 4765950, A&EP, 311407, A	1-19

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 07. 99

国際調査報告の発送日

17.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘



4K

8821

電話番号 03-3581-1101 内線 3435